

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-222460

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 7 C 69/54

C 0 7 C 69/54

B

C 0 8 F 20/10

C 0 8 F 20/10

22/10

22/10

C 0 8 K 5/10

C 0 8 K 5/10

C 0 8 L 33/04

C 0 8 L 33/04

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-113503

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月23日

(31) 優先権主張番号 特願平9-331796

(32) 優先日 平 9 (1997) 12月 2 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号

(72) 発明者 押田 敦史

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 熊田 輝彦

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮田 金雄 (外 2 名)

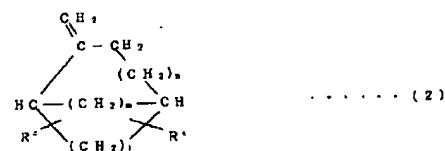
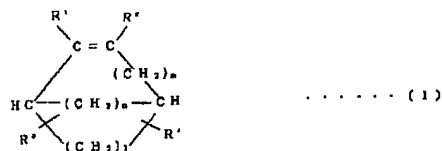
(54) 【発明の名称】 透明性化合物、透明性樹脂およびこの透明性樹脂を用いた感光性樹脂組成物並びにこの感光性樹脂組成物を用いた半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ArF エキシマレーザ等の短波長領域に高い透明性と高い感光性並びに十分なドライエッチング耐性を有した感光性樹脂組成物を得る。

【解決手段】 感光性樹脂組成物は下記一般式 (1) または (2) で示される化合物と、

【化1】



$$\left[ \begin{array}{l} l : 1, 2 \\ m : 0, 1 \\ n : 0, 1, 2 \\ \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 : \text{H または } \text{CH}_3 \text{ で少なくとも一方は } \text{CH}_3 \\ \text{R}^4, \text{R}^5 : \text{炭化水素基で、R}^4, \text{R}^5 \text{ は環構造をなしてもよく、} \\ \text{この環がアルキル基で置換されていてもよい} \end{array} \right]$$

二重結合を有するカルボン酸とを強酸中で反応させて得た重合可能な化合物を含有した透明性樹脂と、光または放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有する。

2

\*示される化合物と、

【化1】



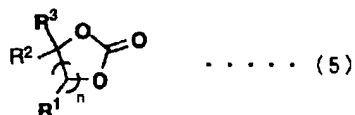
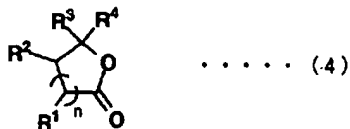
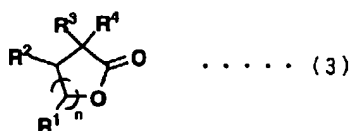
$l: 1, 2$   
 $m: 0, 1$   
 $n: 0, 1, 2$   
 $R^1, R^2, R^3: H$  または  $CH_3$  で少なくとも一方は  $CH_3$ 。  
 $R^3, R^4$ : 炭化水素基で、 $R^3, R^4$  は環構造をなしてもよく、  
 この環がアルキル基で置換されていてもよい

※の透明性樹脂。

【請求項4】 請求項1に記載の透明性化合物を含有したことを特徴とする請求項2または請求項3に記載の透明性樹脂。

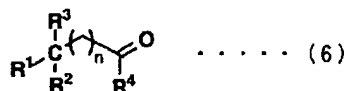
【請求項5】 下記一般式(3)、(4)、(5)または(6)

【化2】



$R^1, R^2, R^3, R^4$ : 炭素数1~10の炭化水素基、 $=O$ 、 $-OR^5$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-COOR^7$ 、 $-COR^8$ 、 $-CONR^9$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2R^{10}$ 、 $-N(R^{11})_2$ 、 $=NR^{12}$  で表される原子団、F、Cl、Br、I またはH  
 $R^1, R^2, R^3, R^4$  は同一でも違っていてもよい。  
 $R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ : 炭素数1~10の炭化水素基またはH  
 $R^{11}, R^{12}$ : 炭素数1~10の炭化水素基、 $-OR^5$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-COOR^7$ 、 $-COR^8$ 、 $-CONR^9$ 、 $-CONR^9$  で表される原子団またはH  
 $n$ : 0または自然数

## 【化3】



$R^1, R^2, R^3$ : 炭素数1~10の炭化水素基、 $=O$ 、 $-OR^5$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-COOR^7$ 、 $-COR^8$ 、 $-CONR^9$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2R^{10}$ 、 $-N(R^{11})_2$ 、 $=NR^{12}$  で表される原子団、F、Cl、Br、I またはH  
 $R^1, R^2, R^3$  は同一でも違っていてもよいが少なくとも一つは $-OR^5$   
 $R^4$ : 炭素数1~10の炭化水素基、 $-OR^5$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-COOR^7$  で表される原子団またはH  
 $R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ : 炭素数1~10の炭化水素基またはH  
 $R^1, R^2, R^3$  のいずれかの基と $R^4$ とが環状構造を有する場合を含む  
 $n$ : 0、1、2

で示される原子団を含有したことを特徴とする請求項2ないし請求項4のいずれかに記載の透明性樹脂。

【請求項6】 上記一般式(3)、(4)、(5)または(6)で示される原子団が酸により分解することを特徴とする請求項5に記載の透明性樹脂。

\*【請求項7】 請求項2ないし請求項6のいずれかに記載の透明性樹脂と光または放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有した感光性樹脂組成物。

【請求項8】 半導体基板上に請求項7に記載の感光性

\*50 樹脂組成物の膜を設ける工程、上記感光性樹脂組成物膜

に短波長レーザをパターン露光する工程および露光後の感光性樹脂組成物膜を現像処理する工程を施す半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にArFエキシマレーザ等の短波長光に対して透明性の優れた透明性化合物、透明性樹脂および特にArFエキシマレーザ等の短波長光を露光エネルギー源として用いたリソグラフィに好適に用いられる感光性樹脂組成物に関するものである。また、上記感光性樹脂組成物をレジストとして用いて微細パターンを形成することにより超LSI等の高集積化された半導体装置を得ることができる半導体装置の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化が求められている中、微細加工技術の開発が進められている。この技術を実現するために、いくつかの手法が検討されているが、中でもリソグラフィ技術で使用する光源を短波長化することが、最も有望視されている。現在のリソグラフィ技術では、i線（波長365nm）やKrFエキシマレーザ（波長248nm）が用いられているが、ArFエキシマレーザ（波長193nm）やYAGレーザの5倍高調波（波長218nm）などを用いることが、検討されている。

【0003】従来、光リソグラフィ用のレジストとしてノボラック樹脂とナフトキノンジアジドからなるレジストや、ターシャリーブトキシカルボニルオキシステレンと酸発生剤からなるレジストが用いられている。これらはいずれもベンゼン骨格を有する化合物を有しており、ベンゼン骨格を有する化合物がドライエッチング耐性を発現することから、これらの化合物が使用されている。

【0004】しかし、ベンゼン骨格を有する化合物では上記波長の短いArFエキシマレーザやYAGレーザの5倍高調波の波長付近に大きな吸収を有することから、

良好な形状のパターンを形成することができなかった。

【0005】この問題を解決する方法として、特開平4-39665号公報および特開平8-12626号公報には環状構造を有する脂肪族系の化合物を用いることが、特開平8-82925号公報には環状テルペノイド骨格を有する化合物を含有した感光性材料が記載され、上記波長領域の光の透過率を十分に高くできることが示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記化合物は疎水性であり、従来から用いられているアルカリ水溶液による現像では溶解性が十分得られず、良好な微細パターンの形成が困難である。そこで上記公報に示されているように、水溶性を示す基を含む原子団を共重合などの方法で混入させることでこの問題の解決を図っているが、この方法ではドライエッチング耐性を発現する原子団の含有率が低下するため、エッチング耐性の低下を招いてしまう。しかもこのような化合物は一般に疎水性が強いので半導体基板上と樹脂との密着性低下につながっている。以上のことから、上記従来の技術では光の透過率とドライエッチング耐性を両立させることはできていないという課題があった。

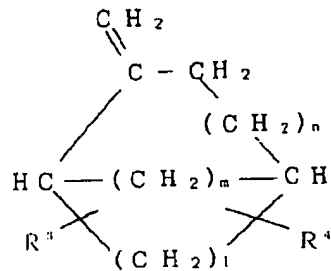
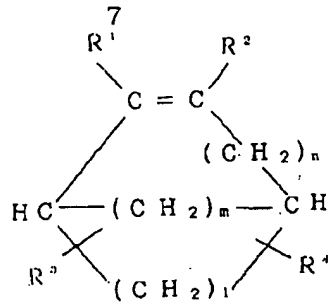
【0007】本発明は、かかる課題を解決するためになされたもので、ArFエキシマレーザ等の短波長領域に高い透明性を示す透明性化合物および透明性樹脂を得ることを目的とするものである。さらに、上記波長の光に高い感光性と十分なドライエッチング耐性を有した感光性樹脂組成物および微細加工が可能で高集積化した半導体装置の製造方法を得ることを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の透明性化合物は、下記一般式（1）または一般式（2）で示される化合物と、

【0009】

【化4】



$$\left[ \begin{array}{l}
 l : 1, 2 \\
 m : 0, 1 \\
 n : 0, 1, 2 \\
 \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 : \text{H} \text{ または } \text{CH}_3 \text{ で少なくとも一方は } \text{CH}_3 \\
 \text{R}^3, \text{R}^4 : \text{炭化水素基で、R}^3, \text{R}^4 \text{ は環構造をなしてもよく、} \\
 \text{この環がアルキル基で置換されていてもよい}
 \end{array} \right]$$

【0010】カルボン酸とを強酸中で反応させて得たものである。

【0011】本発明に係る第1の透明性樹脂は、上記一般式(1)または一般式(2)で示される化合物と、二重結合を有するカルボン酸とを強酸中で反応させて得た重合可能な化合物を含有したものである。

【0012】本発明に係る第2の透明性樹脂は、上記第1の透明性樹脂において、一般式(1)または一般式(2)で示される化合物が、ビネン、カンフェン、カレ\*

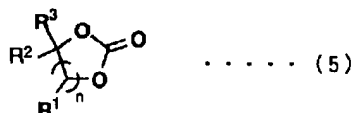
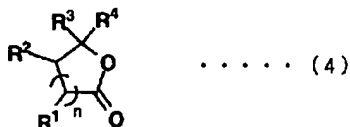
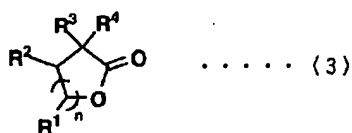
\*ン、セドレンまたはクベベンのものである。

【0013】本発明に係る第3の透明性樹脂は、上記第1または第2の透明性樹脂において、上記第1の透明性化合物を含有したものである。

【0014】本発明に係る第4の透明性樹脂は、上記第1ないし第3のいずれかの透明性樹脂において、下記一般式(3)、(4)、(5)または(6)

【0015】

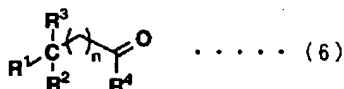
【化5】



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ : 炭素数1~10の炭化水素基、 $=\text{O}$ 、 $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{OCOR}^6$ 、 $-\text{COOR}^7$ 、 $-\text{COR}^8$ 、 $-\text{CONR}^9$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{10}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$ 、 $=\text{NR}^{12}$  で表される原子団、F、Cl、Br、I またはH  
 $\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ : 炭素数1~10の炭化水素基またはH  
 $\text{R}^{11}, \text{R}^{12}$ : 炭素数1~10の炭化水素基、 $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{OCOR}^6$ 、 $-\text{COOR}^7$ 、 $-\text{COR}^8$ 、 $-\text{CONR}^9$ 、 $-\text{CONR}^9$  で表される原子団またはH  
 $n$ : 0または自然数

【0016】

\* \* 【化6】



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ : 炭素数1~10の炭化水素基、 $=\text{O}$ 、 $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{OCOR}^6$ 、 $-\text{COOR}^7$ 、 $-\text{COR}^8$ 、 $-\text{CONR}^9$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{10}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$ 、 $=\text{NR}^{12}$  で表される原子団、F、Cl、Br、I またはH  
 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}$ : 炭素数1~10の炭化水素基またはH  
 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ は同一でも違っていてもよいが少なくとも一つは $-\text{OR}^5$   
 $\text{R}^4$ : 炭素数1~10の炭化水素基、 $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{OCOR}^6$ 、 $-\text{COOR}^7$  で表される原子団またはH  
 $\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}$ : 炭素数1~10の炭化水素基またはH  
 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ のいずれかの基と $\text{R}^4$ とが環状構造を有する場合を含む  
 $n$ : 0、1、2

【0017】で示される原子団を含有したものである。

【0018】本発明に係る第5の透明性樹脂は、上記第4の透明性樹脂において、上記一般式(3)、(4)、(5)または(6)で示される原子団が酸により分解するものである。

※【0019】本発明に係る第1の感光性樹脂組成物は、上記第1ないし第5のいずれかの透明性樹脂と、光または放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有したものである。

※50 【0020】本発明に係る第1の半導体装置の製造方法

は、半導体基板上に上記第1の感光性樹脂組成物の膜を設ける工程、上記感光性樹脂組成物膜に短波長レーザをパターン露光する工程および露光後の感光性樹脂組成物膜を現像処理する工程を施す方法である。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の透明性化合物は、上記一般式(1)または一般式(2)で示される化合物と、カルボン酸とを強酸中で反応させて得たエステル化合物であり、ArFエキシマレーザ等の短波長領域に高い透明性を示すものである。

【0022】本発明の透明性樹脂は、上記一般式(1)または一般式(2)で示される化合物と、二重結合を有するカルボン酸とを強酸中で反応させて得た重合可能なエステル化合物を含有したものである。ここで得られる重合可能なエステル化合物は、ArFエキシマレーザ等の短波長領域に高い透明性を示す。また、上記エステル化合物は3級炭素を有するエステル結合を有するので酸により分解し、露光された部分のアルカリ水溶液に対する溶解性を高くすることができ、パターンの解像度を向上させる。

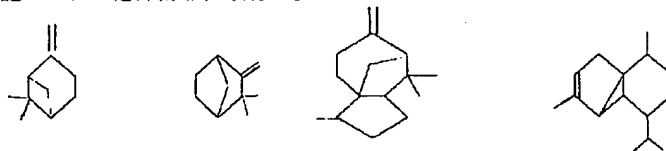
【0023】さらに、上記エステル化合物を、母剤とな\*

\*樹脂に結合させたり、添加したりすることにより、下記感光性樹脂組成物として用いた場合、エッチング耐性を向上させることができる。母剤となる樹脂としては例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリヒドロキシエチルアクリル酸、ポリヒドロキシエチルメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸等があげられるがこれに限定されない。

【0024】本発明の透明性化合物または透明性樹脂に係わる上記一般式(1)または一般式(2)で示される化合物は、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環またはシクロオクタン環の1, 3位または1, 4位に橋かけされた炭素-炭素結合を有し、さらに2重結合性炭素-炭素結合を有する化合物である。ただし、2重結合性炭素-炭素結合を形成している炭素原子の少なくとも1つは3つの炭素原子と直接結合していることが必要であり、アルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基またはスルホキシル基等で置換されていても良く、例えば下記化学式

【0025】

【化7】



βピネン

カンフェン

セドレン

クベベン

【0026】で示されるピネン、カンフェン、カレン、セドレン、クベベン等があげられるがこれらに限定されない。なお、本発明の透明性樹脂を下記のように感光性樹脂組成物として用いる場合、ピネン、カンフェン、カレン、セドレン、クベベンを用いると、揮発性を有するため酸による分解で除去されやすく高解像度を得ることができる。

【0027】本発明の透明性化合物または透明性樹脂に係わる上記一般式(1)または一般式(2)で示される化合物と反応させることができるカルボン酸としては具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸モノメタクリロイロキシエチルエステル、シクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸モノアクリロイロキシエチルエステル等があげられるがこれに限定されない。なお、本発明の透明性樹脂には上記のような二重結合を有するカルボン酸を用いる必要がある。

【0028】本発明の透明性化合物または透明性樹脂に係わる強酸としては、硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等があげられるがこれに限定されない。

【0029】また、本発明の透明性樹脂がさらに上記透明性化合物を含有したものであると、さらにドライエッ※50

※チング耐性が向上するため好ましい。

【0030】また、本発明の透明性樹脂が上記一般式(3)、(4)、(5)または(6)で示される原子団を含有したものであると、上記一般式(3)、(4)、(5)または(6)で示される原子団はその分子骨格内に極性基を有するために高い親水性を有し、半導体基板などに対して十分な密着性を確保することができるので、下記感光性樹脂として用いた場合、現像時におけるパターンの剥離、倒れを少なくすることができる。また、上記原子団は芳香族化合物とは異なるためにArFエキシマレーザ等の短波長領域での光吸収を小さく保つことができ、上記原子団を含有しても透明性樹脂は、ArFエキシマレーザ光の光吸収を低く抑えることができる。さらに、上記一般式(3)、(4)、(5)または(6)で示される原子団が酸により分解性を示すものであると、下記のように感光性樹脂組成物として用いる場合、パターンのより高解像度を得ることができる。

【0031】つまり、本発明の透明性樹脂は、例えば上記重合可能なエステル化合物を含有した樹脂に、一般式(3)、(4)、(5)または(6)で表される原子団を結合させたり、上記原子団を有する化合物を添加することにより得ることができる。なお、上記化合物としては炭素数3から15のアルキルカルボン酸、3から15

## 13

のアルキルジカルボン酸等があげられるがこれに限定されない。

【0032】また、上記本発明の透明性樹脂は上記重合可能なエステル化合物と他のモノマーを共重合させたものでもよい。他のモノマーとしては例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸モノメタクリロイロキシエチルエステル、シクロヘキサン1, 2-ジカルボン酸モノアクリロイロキシエチルエステル、エチレングリコールモノメタクリル酸エステル、エチレングリコールモノアクリル酸エステル、ビニルアルコール、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸ターシャールブチル、アクリル酸ターシャールブチル、1-エトキシエチル-1-メタクリル酸エステル、1-エトキシエチル-1-アクリル酸エステル、1-イソプロポキシエチル-1-メタクリル酸エステル、1-イソプロポキシエチル-1-アクリル酸エステル、1-ターシャールブトキシエチル-1-メタクリル酸エステル、1-ターシャールブトキシエチル-1-アクリル酸エステル、テトラヒドロピラニルメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート等があげられるがこれに限定されない。上記エステル化合物とその他のモノマー含有比率は上記化合物が99%~30% (モル%、以下同様)、好ましくは95~50%、その他のモノマーが1%~70%、好ましくは5~50%の範囲が適当である。上記化合物が30%未満の場合には、十分なエッチング耐性が得られにくくなる。また上記化合物が99%より多い場合には、膜の形成が困難となる。

【0033】さらに、本発明の透明性樹脂は、上記重合可能なエステル化合物を重合して得られた樹脂に、さらに酸により分解性を示す原子団を結合させたり、この原子団を有する化合物として添加してもよい。酸により分解性を示す原子団としては、例えばtert-ブチル基、tert-アミル基、1-エトキシエチル基、1-プロピルオキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、1-メチル-4-テトラヒドロピラニル-3-ノイル基、1-メチル-4-ペンタノイル基などがあげられるがこれらに限定されない。

【0034】本発明の感光性樹脂組成物に用いられる透明性樹脂は、上記重合可能なエステル化合物を重合して得られた樹脂に、一般式(3)、(4)、(5)もしくは(6)で表される原子団、または上記酸により分解性を示す原子団を樹脂に結合させたり、上記原子団を含有する化合物を添加することにより得ることができる。

【0035】本発明の感光性樹脂組成物は、上記透明性樹脂と光または放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有するものである。

【0036】本発明の感光性樹脂組成物に係わる光または放射線の照射を受けて酸を発生する化合物としては、

## 14

トリフェニルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレイト、トリフェニルスルホニウムナノフレイト、トリフェニルスルホニウムトシレート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウムブタンスルホネート、ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート、ジメチルフェニルスルホニウムトリフレイト、ジメチルフェニルスルホニウムナノフレイト、ジメチルフェニルスルホニウムトシレート、ジメチルフェニルスルホニウムメタンスルホネート、ジメチルフェニルスルホニウムエタンスルホネート、ジメチルフェニルスルホニウムプロパンスルホネート、ジメチルフェニルスルホニウムブタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルヘキサフロロアンチモネート、4-tert-ブチルフェニルトリフレイト、4-tert-ブチルフェニルジフェニルナノフレイト、4-tert-ブチルフェニルジフェニルトシレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルエタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルプロパンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルブタンスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムトリフレイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムナノフレイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムトシレート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムメタンスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムエタンスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムプロパンスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムブタンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフレイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムナノフレイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムトシレート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムメタンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムプロパンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフロロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレイト、ジフェニルヨードニウムナノフレイト、ジフェニルヨードニウムトシレート、ジフェニルヨードニウムメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムプロパンスルホネート、ジフェニルヨードニウムブタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフロロアンチモネート、4-メトキシフ



エニルフェニルヨードニウムトリフレイト、4-メトキシ  
 フェニルフェニルヨードニウムナノフレイト、4-メ  
 トキシフェニルフェニルヨードニウムトシレート、4-  
 メトキシフェニルフェニルヨードニウムメタンスルホネ  
 ート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムエタンス  
 ルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウ  
 プロパンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニル  
 ヨードニウムブタンスルホネート、4、4'-ジtert  
 ブチルジフェニルヨードニウムヘキサフロロアンチモネ  
 ート、4、4'-ジtertブチルジフェニルヨードニ  
 ウムトリフレイト、4、4'-ジtertブチルジフェ  
 ニルヨードニウムナノフレイト、4、4'-ジtert  
 ブチルジフェニルヨードニウムトシレート、4、4'-  
 ジtertブチルジフェニルヨードニウムメタンスルホ  
 ネート、4、4'-ジtertブチルジフェニルヨード  
 ニウムエタンスルホネート、4、4'-ジtertブチ  
 ルジフェニルヨードニウムプロパンスルホネート、4、  
 4'-ジtertブチルジフェニルヨードニウムブタン  
 スルホネート、4、4'-ジメチルジフェニルヨードニ  
 ウムヘキサフロロアンチモネート、4、4'-ジメチル  
 ジフェニルヨードニウムトリフレイト、4、4'-ジメ  
 チルジフェニルヨードニウムナノフレイト、4、4'-  
 ジメチルジフェニルヨードニウムトシレート、4、4'-  
 ジメチルジフェニルヨードニウムメタンスルホネ  
 ート、4、4'-ジメチルジフェニルヨードニウムエタ  
 ンスルホネート、4、4'-ジメチルジフェニルヨードニ  
 ウムプロパンスルホネート、4、4'-ジメチルジフェ  
 ニルヨードニウムブタンスルホネート、3、3'-ジニ  
 トロジフェニルヨードニウムヘキサフロロアンチモネ  
 ート、3、3'-ジニトロジフェニルヨードニウムトリフ  
 レイト、3、3'-ジニトロジフェニルヨードニウムナ  
 ノフレイト、3、3'-ジニトロジフェニルヨードニウ  
 ムトシレート、3、3'-ジニトロジフェニルヨードニ  
 ウムメタンスルホネート、3、3'-ジニトロジフェニ  
 ルヨードニウムエタンスルホネート、3、3'-ジニ  
 トロジフェニルヨードニウムプロパンスルホネート、3、  
 3'-ジニトロジフェニルヨードニウムブタンスルホネ  
 ート、ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェ  
 ニルヘキサフロロアンチモネート、ナフチルカルボニ  
 ルメチルテトラヒドロチオフェニルトリフレイト、ナフ  
 チルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニルナノフ  
 レイト、ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェ  
 ニルトシレート、ナフチルカルボニルメチルテトラヒド  
 ロチオフェニルメタンスルホネート、ナフチルカルボニ  
 ルメチルテトラヒドロチオフェニルエタンスルホネ  
 ート、ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェ  
 ニルプロパンスルホネート、ナフチルカルボニルメチル  
 テトラヒドロチオフェニルブタンスルホネート、ジメチ  
 ルヒドロキシナフチルヘキサフロロアンチモネート、ジメ  
 チルヒドロキシナフチルトリフレイト、ジメチルヒドロ

キシナフチルナノフレイト、ジメチルヒドロキシナフチ  
 ルトシレート、ジメチルヒドロキシナフチルメタンスル  
 ホネート、ジメチルヒドロキシナフチルエタンスルホネ  
 ート、ジメチルヒドロキシナフチルプロパンスルホネ  
 ート、ジメチルヒドロキシナフチルブタンスルホネート、  
 ヒドロキシこはく酸イミドのトリフロロメタンスルホン  
 酸エステル、ヒドロキシこはく酸イミドのナノフロロブ  
 タンスルホン酸エステル、ヒドロキシこはく酸イミドの  
 トリメタンスルホン酸エステル、ヒドロキシこはく酸イ  
 ミドのトリエタンスルホン酸エステル、ヒドロキシこは  
 く酸イミドのトリプロパンスルホン酸エステル、ヒドロ  
 キシこはく酸イミドのトリブタンスルホン酸エステル、  
 ヒドロキシこはく酸イミドのトルエンスルホン酸エス  
 テル、ヒドロキシシクロヘキサジカルボン酸イミドのト  
 リフロロメタンスルホン酸エステル、ヒドロキシシクロ  
 ヘキサジカルボン酸イミドのナノフロロブタンスルホ  
 ン酸エステル、ヒドロキシシクロヘキサジカルボン酸  
 イミドのトリメタンスルホン酸エステル、ヒドロキシシ  
 クロヘキサジカルボン酸イミドのトリエタンスルホン  
 酸エステル、ヒドロキシシクロヘキサジカルボン酸イ  
 ミドのトリプロパンスルホン酸エステル、ヒドロキシシ  
 クロヘキサジカルボン酸イミドのトリブタンスルホン  
 酸エステル、ヒドロキシシクロヘキサジカルボン酸イ  
 ミドのトルエンスルホン酸エステル、ヒドロキシノルボ  
 ルネンジカルボン酸イミドのトリフロロメタンスルホン  
 酸エステル、ヒドロキシノルボルネンジカルボン酸イミ  
 ドのナノフロロブタンスルホン酸エステル、ヒドロキシ  
 ノルボルネンジカルボン酸イミドのトリメタンスルホン  
 酸エステル、ヒドロキシノルボルネンジカルボン酸イミ  
 ドのトリエタンスルホン酸エステル、ヒドロキシノルボ  
 ルネンジカルボン酸イミドのトリプロパンスルホン酸エ  
 ステル、ヒドロキシノルボルネンジカルボン酸イミドの  
 トリブタンスルホン酸エステル、ヒドロキシノルボルネ  
 ンジカルボン酸イミドのトルエンスルホン酸エステルな  
 どがあげられる。

【0037】本発明の感光性樹脂組成物に係わる透明性  
 樹脂と光または放射線の照射により酸を発生する化合物  
 の含有割合は、透明性樹脂を90.0~99.9重量  
 %、好ましくは95.0~99.5重量%、光または放  
 射線の照射により酸を発生する化合物を0.1~10.  
 0重量%、好ましくは0.5~5.0重量%の範囲が適  
 当である。透明性樹脂が99.9重量%を越える場合パ  
 ターニングが困難になる傾向が生じ、90.0重量%未  
 満の場合には、均一な相溶性を得るのが困難になるの  
 で、形成するパターン不良が発生しやすくなる。また  
 光または放射線の照射により酸を発生する化合物が0.  
 1重量%未満の場合には良好なパターンを形成すること  
 ができなくなり、10重量%を越えた場合には均一な相  
 溶性を得るのが困難になるので、形成するパターン不  
 良が発生しやすくなる。

【0038】本発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に上記感光性樹脂組成物の膜を設け、上記感光性樹脂組成物の膜にArF等の短波長レーザをパターン露光し、露光後の感光性樹脂組成物の膜を現像処理する方法であり、上記感光性樹脂組成物がArFエキシマレーザ光等の光吸収を低く抑えたまま、ドライエッチング耐性を確保できるので微細加工が可能となる。

【0039】本発明の感光性樹脂組成物を、シリコンウエハなどの基板上に塗布し、プリベイクを行い、例えばArFエキシマレーザなどの光を照射した後、80～170℃程度の加熱を30秒から10分間行い、次いで現像を行ってパターン形成を行うことができる。レジストの現像液としてはアルカリ性水溶液を用いることができる。アルカリ性水溶液としては例えばアンモニア、トリエチルアミン、ジメチルアミノメタノール、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、コリン等の水溶液やこれら水溶液の混合物を用いることができる。

【0040】本発明の感光性樹脂組成物を基板に塗布するために用いる溶媒としては、混合する成分を速やかに溶解し、かつそれらと反応しないものであるならば何でも使用できるが、例えばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酪酸エチル、2-ヘプタノン、ジグライム、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、γ-ブチロラクトン、酢酸イソアミル、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどが一般的である。好ましくは沸点が100から220℃の範囲である溶媒が適当である。沸点がこれより低いものでは塗布したときにムラ\*

\*ができやすく、沸点がこれより高いものでは溶媒の乾燥が容易ではない。

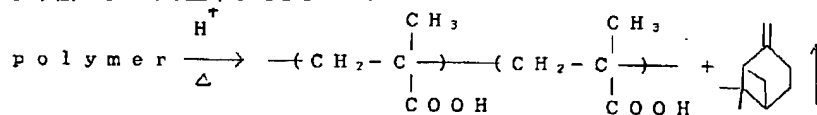
【0041】

【実施例】実施例1. βビネン150gとメタクリル酸40gの混合物を氷冷し、そこへ濃硫酸10mlをゆっくり加え、そのまま24時間攪拌を続けた。これにエーテル300mlを加えた溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順で洗浄した。溶媒を留去した後、減圧蒸留により目的とする重合可能なエステル化合物40gを得た。上記エステル化合物10.7g、メタクリル酸1.1gおよびアゾビスイソブチロニトリル0.2gをジオキサン60ml中に溶解させ、真空脱気後70℃で4時間重合した。反応溶液を1000mlのヘキサンに投入し、ポリマーを回収した。ポリマーは50mlのテトラヒドロフランに溶解させ、ろ過後再度1000mlのヘキサン中に投入してポリマーの生成を行い本発明の実施例の透明性樹脂6.5gを得た。

【0042】実施例2. 実施例1で得られたポリマー4gとトリフェニルスルホニウムトリフレイト0.08gからなる本発明の実施例の感光性樹脂組成物をジエチレングリコールジメチルエーテル22gに溶解させ、0.2μmのメンブランフィルターでろ過してパターン形成材料溶液を作成した。この溶液をヘキサメチルジシラザンで密着性強化したシリコンウエハ上に塗布して0.5μm厚のパターン形成材料膜を得た。この膜に10mJ/cm<sup>2</sup>のArFエキシマレーザを照射した後、100℃のホットプレート上で90秒間加熱を行った。この時、本発明の感光性樹脂組成物に係わる透明性樹脂部分が下式に示すようにしてArFエキシマレーザ照射により発生した酸により分解し、アルカリ水溶液に可溶性となる。

【0043】

【化8】

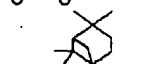
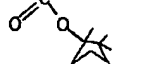
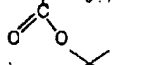


【0044】その後0.079重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像を行った。その結果0.16μmのラインアンドスペースパターンが形状よく解像されていた。またCF<sub>4</sub>ガスプラズマによるエッチング速度を、従来から感光性樹脂組成物のベース樹脂として用いられているポリヒドロキシスチレン※

※レン樹脂のエッチング速度を1として比較して表1に示す。表1から、本発明の実施例の感光性樹脂組成物の膜のエッチング速度はポリヒドロキシスチレン樹脂と同等のエッチング耐性を有していることがわかった。

【0045】

【表1】

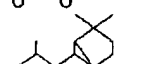
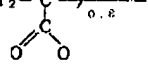
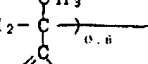
実施例	樹 脂	酸発生剤	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
2	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{O} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.8} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{OH} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.2}$ 	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \right]_3\text{S}^+ \cdot \text{OTf}^-$	0.16 $\mu\text{m}$ (7 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.03
3	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{O} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.8} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{OH} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.2}$ 	同 上	0.16 $\mu\text{m}$ (7 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.05
4	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{O} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.7} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{OH} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.3}$ 	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \right]_3\text{S}^+ \cdot \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	0.18 $\mu\text{m}$ (11 mJ/cm <sup>2</sup> )	0.98

【0046】実施例3～14. 表1～表4に示すように、一般式(1)または一般式(2)で示される化合物と重合可能な二重結合を有するカルボン酸とを強酸中で反応させることによって得たエステル化合物を重合体の一部に含有した透明性樹脂と光または放射線の照射を受\*

\*けて酸を発生する化合物とを実施例2と同様にして本発明の実施例の感光性樹脂組成物を得、レジスト膜を作製して実施例2と同様の操作でパターン形成を行った。

【0047】

【表2】

実施例	樹 脂	酸発生剤	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
5	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{O} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.7} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{OH} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.3}$ 	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \right]_3\text{S}^+ \cdot \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	0.19 $\mu\text{m}$ (15 mJ/cm <sup>2</sup> )	0.97
6	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{O} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.8} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{OH} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.2}$ 	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \right]_2\text{S}^+ \cdot \text{OTf}^-$	0.17 $\mu\text{m}$ (8 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.09
7	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{O} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.8} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H} \\ \text{C} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0.2}$ 	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \right]_3\text{S}^+ \cdot \text{OTf}^-$	0.16 $\mu\text{m}$ (5 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.00

【0048】

※ ※【表3】

21

22

実施例	樹 脂	酸発生剤	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
8	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2}{\text{C}} \right)_{0.6} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5)}{\text{C}} \right)_{0.4}$	$\left( \text{C}_6\text{H}_5 \right)_3\text{S}^+\text{O}^-\text{Ts}$	0.17 $\mu\text{m}$ (10 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.07
9	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2}{\text{C}} \right)_{0.6} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2}{\text{C}} \right)_{0.4}$	同 上	0.18 $\mu\text{m}$ (12 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.05
10	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2}{\text{C}} \right)_{0.5} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{H})}{\text{C}} \right)_{0.2} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{CH}_3)}{\text{C}} \right)_{0.3}$	$\left( \text{C}_6\text{H}_5 \right)_3\text{S}^+\text{O}^-\text{Tf}$	0.16 $\mu\text{m}$ (6 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.08
11	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2}{\text{C}} \right)_{0.6} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)}{\text{C}} \right)_{0.4}$	同 上	0.18 $\mu\text{m}$ (8 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.05

【0049】

\* \* 【表4】

実施例	樹 脂	酸発生剤	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
12	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2}{\text{C}} \right)_{0.7} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)}{\text{C}} \right)_{0.3}$	$\left( \text{C}_6\text{H}_5 \right)_3\text{S}^+\text{O}^-\text{Tf}$	0.20 $\mu\text{m}$ (15 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.07
13	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2}{\text{C}} \right)_{0.8} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{H})}{\text{C}} \right)_{0.2}$	同 上	0.18 $\mu\text{m}$ (7 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.02
14	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2}{\text{C}} \right)_{0.8} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{H})}{\text{C}} \right)_{0.2}$	同 上	0.17 $\mu\text{m}$ (6 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.01

【0050】その結果、表1～表4に示すようにいずれの場合でもArFエキシマレーザ露光で良好なパターンが得られ、ポリヒドロキシスチレン樹脂と同等の耐ドライエッチング性を有することが示された。

【0051】なお、上記実施例では短波長の光としてArFエキシマレーザを用いた例を示したが、例えばYAGレーザの5倍高調波等他の200 nm付近の波長の光でも同様の効果を得ることができる。

※【0052】実施例15. ピネンメタクリレートと $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトンとの共重合体(モル組成比50:50)44重量部、トリフェニルスルホニウムトリフェイト1重量部を365重量部のシクロヘキサノンに溶解させ、0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過してパターン形成材料溶液を作成した。この溶液をヘキサメチルジシラザンで密着性強化したシリコンウエハ上に塗布して0.5  $\mu\text{m}$ 厚のパターン形成材料膜を得

※50

た。この膜に $8\text{mJ}/\text{cm}^2$ のArFエキシマレーザ光を照射した後、 $110^\circ\text{C}$ のホットプレート上で90秒間加熱を行った。その後0.119重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像を行った。その結果 $0.14\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが形状よく解像されていた。また $\text{CF}_4$ ガスプラズマによるエッチング速度をノボラック樹脂と比較した結果、この感光性樹脂組成物の膜のエッチング速度はノボラック樹脂の1.09倍でありPMMA樹脂等に対して耐ドライエッチング性の向上が見られ、密着性が向上し

【0053】比較例1. 実施例15で $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトンにかえて、メタクリル酸を用いて実施例1と同様の操作方法でパターンニングを行\*

\* ったところ、 $0.18\mu\text{m}$ 以下のパターンは剥離した。

【0054】実施例16～39. 表5～表12に示すように、上記一般式(1)、または(2)で示される化合物と二重結合を有するカルボン酸とを強酸中で反応させて得られるエステル化合物と上記一般式(3)、

(4)、(5)または(6)で表される原子団を含有する樹脂、並びに光の照射により酸を発生する化合物(トリフェニルスルホニウムトリフレイト)とを実施例15と同様に調整して感光性樹脂組成物を得、レジスト膜を作製してパターン形成を行った。また、実施例15と同様耐ドライエッチング性の検討を行った。

【0055】

【表5】

実施例	樹脂	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
16		$0.15\mu\text{m}$ ( $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	1.07
17		$0.16\mu\text{m}$ ( $9\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	1.09
18		$0.15\mu\text{m}$ ( $11\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	1.12

【0056】

※ ※【表6】

25

26

実施例	樹脂	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
19	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5}$	0.16 $\mu\text{m}$ (10mJ/cm <sup>2</sup> )	1.08
20	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.7} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.3}$	0.14 $\mu\text{m}$ (10mJ/cm <sup>2</sup> )	1.03
21	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5}$	0.16 $\mu\text{m}$ (10mJ/cm <sup>2</sup> )	1.06

【0057】

\* \* 【表7】

実施例	樹脂	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
22	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5}$	0.14 $\mu\text{m}$ (11mJ/cm <sup>2</sup> )	1.05
23	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5}$	0.15 $\mu\text{m}$ (10mJ/cm <sup>2</sup> )	1.07
24	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.6} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.4}$	0.13 $\mu\text{m}$ (11mJ/cm <sup>2</sup> )	1.03

【0058】

\* \* 【表8】

27		28	
案 例	樹 脂	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
25		0.15 μm (10mJ/cm <sup>2</sup> )	1.05
26		0.14 μm (10mJ/cm <sup>2</sup> )	1.06
27		0.16 μm (9mJ/cm <sup>2</sup> )	1.05

【0059】

\* \* 【表9】

案 例	樹 脂	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
28		0.16 μm (9mJ/cm <sup>2</sup> )	1.11
29		0.16 μm (7mJ/cm <sup>2</sup> )	1.13
30		0.16 μm (8mJ/cm <sup>2</sup> )	1.10

【0060】

\* \* 【表10】

実施例	樹脂	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
31	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.4} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.1} - \text{COOH}$	0.16 $\mu\text{m}$ (9 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.09
32	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.4} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.1} - \text{COOH}$	0.16 $\mu\text{m}$ (6 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.11
33	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.4} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.1} - \text{COOH}$	0.15 $\mu\text{m}$ (5 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.10

【0061】

\* 20 \* 【表11】

実施例	樹脂	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
34	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5}$	0.15 $\mu\text{m}$ (11 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.03
35	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5}$	0.14 $\mu\text{m}$ (11 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.01
36	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5} - \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \right)_{0.5}$	0.16 $\mu\text{m}$ (12 mJ/cm <sup>2</sup> )	1.08

【0062】

※ ※ 【表12】



実施例	樹脂	解像度 (露光度)	エッチング速度 (倍)
37		0.16 μm (12mJ/cm <sup>2</sup> )	1.07
38		0.16 μm (11mJ/cm <sup>2</sup> )	1.09
39		0.15 μm (9mJ/cm <sup>2</sup> )	1.11

【0063】その結果、表5～表12に示すようにいずれの場合でもArFエキシマレーザ露光で良好なパターンが得られた。また、実施例15と同様、密着性が向上して解像度が向上しているのが示されている。

【0064】

【発明の効果】本発明の第1の透明性化合物によれば、上記一般式(1)または一般式(2)で示される化合物と、カルボン酸とを強酸中で反応させて得たものであり、ArF等の短波長の光に対して透明性を有するという効果がある。

【0065】本発明の第1の透明性樹脂によれば、上記一般式(1)または一般式(2)で示される化合物と、二重結合を有するカルボン酸とを強酸中で反応させて得た重合可能な化合物を含有したもので、ArF等の短波長の光に対して透明性を有し、感光性樹脂として用いることができるという効果がある。

【0066】本発明の第2の透明性樹脂によれば、上記第1の透明性樹脂において、一般式(1)または一般式(2)で示される化合物が、ビネン、カンフェン、カレン、セドレンまたはクベベンのもので、感光性樹脂として用いると解像度が向上するという効果がある。

【0067】本発明の第3の透明性樹脂によれば、上記第1または第2の透明性樹脂において、上記第1の透明性化合物を含有したもので、感光性樹脂として用いると\*

\*解像度が向上するという効果がある。

【0068】本発明の第4の透明性樹脂によれば、上記第1ないし第3のいずれかの透明性樹脂において、上記一般式(3)、(4)、(5)または(6)で示される原子団を含有したもので、感光性樹脂として用いると解像度が向上するという効果がある。

【0069】本発明の第5の透明性樹脂によれば、上記第4の透明性樹脂において、上記一般式(3)、(4)、(5)または(6)で示される原子団が酸により分解するもので、感光性樹脂として用いると解像度が向上するという効果がある。

【0070】本発明に係る第1の感光性樹脂組成物によれば、上記第1ないし第5のいずれかの透明性樹脂と光または放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有したもので、ArF等の短波長の光に対して透明性に優れ、高解像度でエッチング耐性が優れるという効果がある。

【0071】本発明の第1の半導体装置の製造方法によれば、半導体基板上に上記第1の感光性樹脂組成物の膜を設ける工程、上記感光性樹脂組成物膜に短波長レーザをパターン露光する工程および露光後の感光性樹脂組成物膜を現像処理する工程を施すことにより、微細パターンが可能で高集積化された半導体装置を得ることができるという効果がある。

## フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FI

C08L 35/02

C08L 35/02

C09D 133/04

C09D 133/04

135/02

135/02

G03F 7/004

503

G03F 7/004

503

7/038

505

7/038

505

7/039

501

7/039

501

H01L 21/027

H01L 21/30

502R